

На правах рукописи

ЛАКИЗА Наталья Владимировна

**РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ И
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
КАРБОКСИЭТИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИСИЛОКСАНАМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2007

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Неудачина Людмила Константиновна
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Сафронов Александр Петрович кандидат химических наук, профессор Липунов Игорь Николаевич
Ведущая организация:	Уральский государственный технический университет УГТУ – УПИ

Защита состоится « 14 » мая в 13-00 часов на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан « _____ » апреля 2007г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сорбция малых количеств неорганических и органических веществ на подходящих поглотителях широко используется в различных технологических процессах, связанных с очисткой газов промышленных предприятий от вредных примесей, разделением газов и жидкостей, утилизацией и очисткой сточных вод и т.д., а также при экологическом контроле состояния объектов окружающей среды.

Для группового выделения микроколичеств ионов переходных металлов широко используют сорбенты, модифицированные группами иминодиуксусной кислоты. Они характеризуются достаточно широкой областью рН сорбции, высокой емкостью и высокой скоростью достижения равновесия. Однако с их помощью весьма затруднительно выделить индивидуальные ионы переходных металлов, в частности, ионы меди (II). Большей дифференцирующей способностью к близким по свойствам ионам металлов и высокой избирательностью к ионам меди (II) обладают N-замещенные β-аминопропионовые кислоты, но как модифицирующие реагенты для получения сорбентов они практически не применяются.

Особый интерес среди комплексообразующих ионообменников представляют сорбенты на основе соединений кремния, обладающие химической стойкостью, механической прочностью, термостабильностью и высокой скоростью массообмена. Химически модифицированные полисилоксаны являются новой разновидностью кремнийсодержащих сорбентов. От традиционных химически модифицированных силикагелей они отличаются более высокой обменной емкостью. Кроме того, метод синтеза модифицированных полисилоксанов – «золь-гель» метод – позволяет модифицировать матрицу сорбента с целью изменения ее общей структуры, повышения термостойкости и химической устойчивости. Модификаторами для полисилоксанов могут быть оксиды алюминия, циркония или титана.

Сорбенты такого типа впервые синтезированы в Институте органического синтеза Уральского отделения РАН [1, 2]. Однако условия извлечения ионов переходных металлов, статика и кинетика их сорбции на карбоксиэтилированных полисилоксанах не изучалась. Для оптимизации сорбционного процесса, а также для выявления эксплуатационных возможностей сорбентов нового типа определение термодинамических и кинетических параметров процесса является необходимым этапом.

Представленная работа сосредоточена на комплексном изучении сорбционных свойств новых кремнийорганических сорбентов, модифицированных оксидами алюминия, циркония или титана, с привитыми группами N-замещенных β-аминопропионовых кислот.

Работа проводилась в рамках грантов: Программы Министерства образования и науки РФ «Университеты России» (УР.05.01.038 2004 г., УР.05.01.438 2005 г.), Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (CRDF REC-005, ЕК-005-Х1, 2004 г.),

при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №06-03-32863-а).

Цель работы: изучение закономерностей сорбционного выделения и концентрирования ионов переходных металлов (меди (II), никеля (II) и кобальта (II)) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония или титана с функциональными группами N-замещенных β -аминопропионовых кислот.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

✓ Установление оптимальных условий извлечения ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтиламинопропилполисилоксанами.

✓ Теоретическое обоснование влияния природы и формы нахождения иона металла в растворе на сорбционное извлечение модифицированными полисилоксанами.

✓ Установление характера поверхности сорбентов, ее сродства к ионам переходных металлов; определение устойчивости комплексов, образующихся между ионами металлов и функциональными группами полисилоксанов.

✓ Установление механизма и оценка кинетических параметров сорбционного процесса.

✓ Исследование избирательности карбоксиэтилированных полисилоксанов к ионам меди (II).

Научная новизна

■ Впервые исследовано влияние природы буферного раствора, кислотности и времени контакта фаз на сорбционную способность нового класса сорбентов на основе соединений кремния, модифицированных оксидами алюминия, циркония или титана и содержащих группы N-замещенных β -аминопропионовых кислот, по отношению к ионам переходных металлов (меди (II), никеля (II) и кобальта (II)). Установлены оптимальные условия концентрирования вышеуказанных ионов карбоксиэтилированными полисилоксанами из аммиачно-ацетатных буферных растворов.

■ Впервые определены равновесные и кинетические характеристики сорбции аммиачных комплексов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтиламинопропилполисилоксанами.

■ Установлено, что наибольшим сродством к поверхности карбоксиэтилированных полисилоксанов обладают ионы меди (II), за исключением сорбента на основе смешанных оксидов кремния и алюминия, проявляющего наибольшее сродство к ионам никеля (II) и кобальта (II).

■ Предложен механизм взаимодействия ионов переходных металлов с функциональными группами изученных полисилоксанов. Установлено, что сорбционный процесс проходит в смешаннодиффузионном режиме, определенный

вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами модифицированных полисилоксанов.

■ Установлена селективность дикарбоксиэтилированных полисилоксана, полиалюмосилоксана, полицирконосилосксана и карбоксиэтилированного полититаносилоксана к ионам меди (II) в присутствии ионов никеля (II) и кобальта (II). Предложены сорбенты для избирательного выделения ионов Cu (II).

Практическое значение работы

Определены оптимальные условия выделения, концентрирования и разделения переходных металлов с использованием хелатных сорбентов на основе соединений кремния, модифицированных оксидами алюминия, циркония или титана, с функционально-аналитическими группами N-замещенных β-аминопропионовых кислот.

Полученные в диссертации количественные характеристики сорбционных процессов взаимодействия ионов переходных металлов с функциональными группами кремнийорганических сорбентов носят справочный характер и могут быть использованы при чтении курсов лекций по различным разделам физической и аналитической химии. Выявленные закономерности и количественные характеристики сорбции могут служить основой для разработки технологических процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов, а также оригинальных аналитических методик.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о влиянии условий (природы буферного раствора, pH раствора, времени контакта фаз) на сорбционное извлечение и концентрирование ионов переходных металлов (меди (II), никеля (II) и кобальта (II)) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана с функциональными группами N-замещенных β-аминопропионовых кислот.

2. Связь между формой существования ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в сорбционных растворах в зависимости от кислотности раствора, присутствия комплексообразователей и возможностью взаимодействия их с функциональными группами карбоксиэтилированных полисилоксанов.

3. Описание статического равновесия, устанавливающегося в процессе ионного обмена, различными математическими моделями.

4. Количественные характеристики равновесия сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) на карбоксиэтилированных аминопилполисилоксанах (обменная емкость, константы, характеризующие сродство ионов переходных металлов к поверхности сорбентов и энергию сорбционного процесса).

5. Представления о возможном механизме процесса сорбции ионов переходных металлов на модифицированных полисилоксанах.

6. Рекомендации по применению полисилоксанов, содержащих фрагменты β -аланина, для выделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на 6 Всероссийской конференции «Экологические проблемы промышленных регионов» (Екатеринбург, 2004 г.), Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004 г.), VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004 г.), III региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2004 г.), Международной научной конференции «Молодежь и химия» (Красноярск, 2004 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика–2005» (Екатеринбург, 2005 г.), Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005 г.), II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005 г.), III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005 г.), Всероссийском симпозиуме «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах» (Красноярск, 2006 г.), International Congress on Analytical Sciences ICAS–2006 (Moscow, 2006), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика–2006» (Самара, 2006 г.), Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии» (Екатеринбург, 2006 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе: 2 статьи в ведущем рецензируемом научном журнале, 2 – в периодически издаваемых российских журналах, 1 – в сборнике трудов, 13 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, включающего 113 библиографических ссылок. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 28 таблиц и 60 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулирована цель работы.

В первой главе систематизированы литературные данные по синтезу и физико-химическим свойствам хелатных сорбентов на основе соединений кремния – химически модифицированных кремнезёмов и модифицированных полисилоксанов. Отмечено, что сведений по использованию полисилоксанов в различных областях науки и технологии много меньше, по сравнению с данными по модифицированным кремнезёмам.

Рассмотрены сорбционные свойства кремнийорганических сорбентов с функциональными группами аминокислот по отношению к ионам переходных металлов. Показано, что кремнийсодержащие сорбенты с функциональными группами аминпропионовых кислот являются перспективными материалами для разделения ионов переходных металлов. Однако в литературе отсутствуют данные по изучению условий сорбционного разделения и концентрирования ионов переходных металлов на подобных сорбентах. Также отсутствуют сведения о термодинамических и кинетических параметрах сорбционного процесса.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования, используемых растворов; рассмотрены экспериментальные методы исследования.

Объектами исследования настоящей диссертационной работы были гибридные сорбенты на основе смешанных соединений кремния, модифицированные оксидами алюминия, циркония или титана, с функциональными группами β-аланина, (табл. 1).

Синтез полисилоксанов **I–VII** выполнен в лаборатории олигомеров Института органического синтеза УрО РАН золь-гель методом по методикам, приведенным в работах [1, 2]. Соединения **I–VII** идентифицированы методами элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H спектроскопии.

Стандартные растворы переходных металлов готовили растворением навесок соответствующих сульфатов в дистиллированной воде с последующей стандартизацией методом комплексонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования. Растворы с меньшими концентрациями меди, никеля и кобальта готовили разбавлением аликвотных частей исходных растворов дистиллированной водой. Необходимое значение pH растворов создавали аммиачным, ацетатным или аммиачно-ацетатным буферными растворами и контролировали с помощью иономера И-130, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлоридсеребряным (ЭВЛ-1МЗ.1) электродами.

Сорбцию ионов переходных металлов изучали в статическом режиме методом ограниченного объема. Содержание сорбируемого иона в растворе определяли спектрофотометрически по реакции с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР) [3] или

Таблица 1

Полисилоксаны, модифицированные β-аланинатыми группами

Номер сорбента	Название сорбента	Структура
I	Дикарбоксиэтилированный аминопропилполисилоксан	$\text{SiO}_2 \left -(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right.$
II	Дикарбоксиэтилированный аминопропилметилполисилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—} \text{Si—} (\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{—O—} \end{array}$
III	Дикарбоксиэтилированный аминопропилэтилполисилоксан	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{—O—} \text{Si—} (\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \\ \\ \text{—O—} \end{array}$
IV	Дикарбоксиэтилированный аминопропилполиаломосилоксан	$\text{SiO}_2 \left -(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right. \text{Al}_2\text{O}_3$
V	Дикарбоксиэтилированный аминопропилполицирконосилоксан	$\text{SiO}_2 \left -(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array} \right. \text{ZrO}_2$
VI	Карбоксиэтилированный аминопропилполититаносилоксан	$\text{SiO}_2 \left -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \right. \text{TiO}_2$
VII	Карбоксиэтилированный фениламинопропилполисилоксан	$\text{SiO}_2 \left -(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right. \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

R – CH₂CH₂COOH

методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Содержание иона в твердой фазе определяли по разности между начальной и конечной концентрацией иона в растворе.

При получении данных для построения изотерм сорбции после отделения фаз фильтрованием проводили десорбцию сорбированного иона стандартным раствором хлороводородной кислоты и определяли концентрацию иона металла в растворе спектрофотометрическим методом.

Измерение оптической плотности растворов проводили на концентрационном фотоэлектроколориметре КФК-3 в стеклянных кюветах с толщиной поглощающего слоя 1.0 см или на спектрофотометре Helios α в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1.0 см. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии содержание ионов металлов в растворе определяли на спектрометре Optima 4300 DV фирмы «Perkin Elmer». Элементный анализ на С, Н, N проводили на автоматическом анализаторе фирмы «Perkin Elmer». ИК спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре «Spectrum-One» фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот 4000–370 см⁻¹. Гранулометрический состав определяли ситовым анализом сухих полисилоксанов.

Третья глава посвящена изучению влияния состава раствора (природы и кислотности раствора, концентрации иона комплексообразователя) на сорбционные свойства полисилоксанов **I–VII**.

Степень извлечения всех ионов металлов из аммиачно-ацетатного раствора выше, чем из аммиачного и ацетатного буферных растворов. Оптимальный интервал pH сорбции ионов меди (II) и кобальта (II) из аммиачного буферного раствора смещен в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую. Ионы никеля (II) извлекаются незначительно из всех исследуемых буферных систем. Таким образом, изменение природы раствора можно использовать для направленного изменения селективности сорбционного процесса.

Принимая во внимание полученные данные, дальнейшие исследования проводили из аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Зависимости сорбционной способности сорбентов от pH раствора для всех исследуемых металлов имеют схожий вид (рис. 1, 2). С уменьшением кислотности раствора сорбция ионов переходных металлов увеличивается, однако после достижения максимума она уменьшается. Оптимальный интервал pH сорбции ионов Cu (II), Ni (II) и Co (II) на исследуемых сорбентах лежит в пределах 5.5–7.5 и определяется не только природой полисилоксана, но и природой металла.

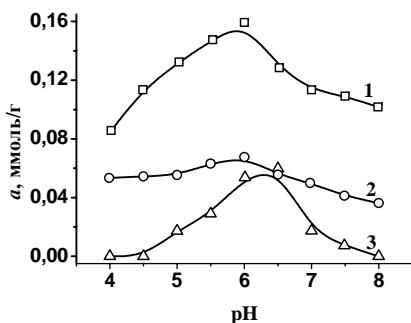


Рис. 1. Зависимость сорбционной способности дикарбоксиэтилированного полисилоксана I по отношению к ионам переходных металлов от pH раствора (аммиачно-ацетатный буферный раствор). $C_{Me(II)}=0.1$ ммоль/дм³. $T=20\pm 2^\circ\text{C}$. $g=25$ мг. 1(∇) – Cu (II); 2(–) – Ni (II); 3(8) – Co (II).

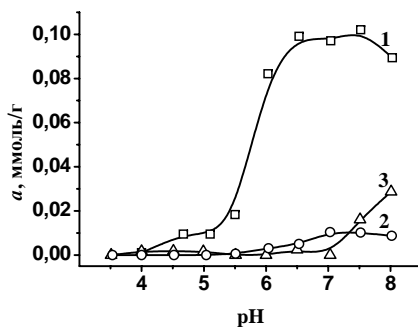


Рис. 2. Зависимость сорбционной способности карбоксиэтилированного полициконосилоксана V по отношению к ионам переходных металлов от pH раствора (аммиачно-ацетатный буферный раствор). $C_{Me(II)}=0.1$ ммоль/дм³. $T=20\pm 2^\circ\text{C}$. $g=25$ мг. 1(∇) – Cu (II); 2(–) – Ni (II); 3(8) – Co (II).

На основании сопоставления расчетных данных по составу растворов и условий сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) исследуемыми полисилоксанами можно сделать некоторые предположения о формах частиц, сорбируемых в оптимальных интервалах pH.

При значении $\text{pH} < 6.0$ в разбавленных растворах ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) ионы меди (II) присутствуют в виде гидратированного иона Cu^{2+} , тогда как ионы Ni^{2+} и Co^{2+} – при значениях pH меньше, чем 7.0 и 7.5 соответственно. При увеличении pH в растворе

происходит образование аммиачных комплексов, что, вероятно, и является причиной смещения оптимального интервала pH сорбции ионов никеля (II) и кобальта (II) в более щелочную область по сравнению с ионами меди (II). Наибольшим сродством к поверхности полисилоксанов **I–III** обладают аммиачные комплексы состава MeNH_3^{2+} , появление которых в растворе приводит к увеличению степени извлечения ионов переходных металлов, тогда как к поверхности полиалюмосилоксана **IV**, полицирконосилосксана **V** и фениламинополисилоксана **VI** – $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^{2+}$. Кроме того, уменьшение сорбции исследованных ионов в кислых растворах можно объяснить протонированием карбоксильных групп сорбента.

Модифицирование поверхности полисилоксанов оксидами алюминия, циркония или титана приводит к смещению оптимальных интервалов pH сорбции в более щелочную область (рис. 2).

Полученные зависимости позволяют выбрать интервалы pH для избирательного извлечения меди (II) в присутствии кобальта и никеля кремнийорганическими сорбентами, модифицированными оксидами алюминия (**IV**) и циркония (**V**), которые составляют 6.5–7.0 и 6.5–7.5 соответственно. Хелатные сорбенты **I** и **II** могут быть использованы для группового извлечения ионов переходных металлов при pH 6.0, сорбент **III** – при pH 6.5.

Результаты изучения влияния концентрации ионов переходных металлов на их сорбцию карбоксиэтилированными полисилоксанами показали, что с увеличением начальной концентрации сорбата его степень извлечения на всех сорбентах увеличивается. На изотермах можно выделить три участка. Начальный, круто поднимающийся вверх, почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых концентрациях сорбция практически пропорциональна этой величине (участок Генри). При этом идет заполнение монослоя сорбата на поверхности сорбента. Наличие этого участка очень важно для последующего использования сорбента в динамических условиях, т.к. он соответствует наиболее благоприятному виду кривых элюирования. Почти горизонтальный участок, соответствующий большим концентрациям, отвечает поверхности сорбента, полностью насыщенной сорбатом. В этих условиях, если на поверхности сорбента образуется лишь мономолекулярный слой сорбата, количество сорбированного вещества практически перестает зависеть от концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в процессе ионного обмена, были использованы модели Фрейндлиха, Ленгмюра, Редлиха – Петерсона, Ленгмюра – Фрейндлиха и Тота. Сравнение значений коэффициентов корреляции показало, что для описания изотерм сорбции ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами наилучшим образом подходят модели Тота, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха. Это говорит о том, что поверхность сорбента является химически неоднородной, т.е.

имеются сорбционные группы различной химической природы, отличающиеся по химической активности. В этом случае наблюдается непрерывное изменение энергии сорбции, т.к. в первую очередь происходит заполнение наиболее активных сорбционных положений и поверхность непрерывно заполняется до тех пор, пока не будут заняты положения с наименьшей энергией. Кроме того, сорбционный процесс протекает по механизму Ленгмюра: на поверхности образуется мономолекулярный слой.

В качестве примера на рис. 3 приведены изотермы сорбции ионов переходных металлов на полисилоксане **I**. Вид изотерм сорбции показывает, что восходящая часть кривой изотермы сорбции ионов меди (II) круче, чем для ионов никеля (II) и кобальта (II), следовательно, сродство сорбента **I** к ионам меди (II) выше. К подобному выводу приводит анализ изотерм сорбции полисилоксанами **II**, **III** и **V–VII**.

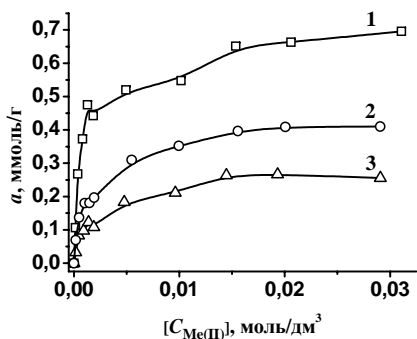


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов переходных металлов сорбентом **I**.
1(▼) – Cu (II), pH=6.0; 2(–) – Ni (II), pH=6.0; 3(8) – Co (II), pH= – 6.5. $T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

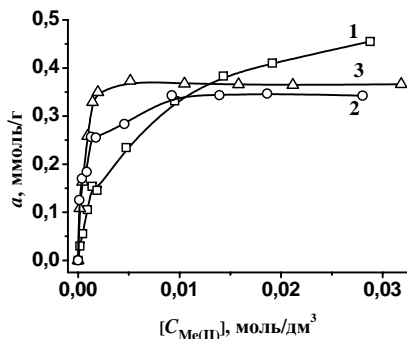


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов переходных металлов сорбентом **IV**.
1(▼) – Cu (II), pH=7.0; 2(–) – Ni (II), pH=7.0; 3(8) – Co (II), pH=7.5. $T=20\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр K_F , входящий в уравнение изотермы Фрейндлиха. Его значения (табл. 2) подтверждают, что сродство меди (II) к вышеперечисленным полисилоксанам намного больше, чем сродство ионов кобальта (II) и никеля (II). Ряды сродства для карбоксиэтилированных полисилоксанов **I–III**, **V** и **VI**, **VII** выглядят следующим образом: $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$, $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} \approx \text{Ni(II)}$, $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ соответственно.

Для сорбента **IV** наблюдается другой ряд сродства. Из рис. 4 и значений K_F видно, что степень сродства сорбата к поверхности гибридного сорбента увеличивается в ряду: $\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} \leq \text{Co(II)}$.

Таблица 2

Значения параметра K_F изотермы Фрейндлиха, (ммоль/г)·(дм³/ммоль)^{1/n}

Ион	Полисилоксан						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu (II)	0.358	0.363	0.324	0.118	0.234	0.211	0.040
Ni (II)	0.171	0.234	0.139	0.215	0.152	0.121	0.008
Co (II)	0.103	0.117	0.112	0.252	0.174	0.126	0.030

Сравнивая значения параметра уравнения Фрейндлиха K_F для различных сорбентов можно сделать вывод, что наибольшим сродством к ионам меди (II) обладает полисилоксан I, а к ионам никеля (II) и кобальта (II) – полисилоксан IV.

Обработка изотерм сорбции ионов переходных металлов по уравнению Ленгмюра позволила определить сорбционную емкость карбоксиэтилированных полисилоксанов по ионам меди (II), никеля (II) и кобальта (II). Значения предельной сорбции представлены в табл. 3.

Модифицирование поверхности кремнийорганических сорбентов оксидами алюминия или циркония приводит к уменьшению сорбционной емкости полисилоксанов по ионам меди (II) и никеля (II) и степени сродства указанных ионов к поверхности сорбентов, но к увеличению тех же параметров для ионов кобальта (II).

Таблица 3

Сорбционная емкость полисилоксанов по ионам переходных металлов, ммоль/г

Ион	Полисилоксан						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Cu (II)	0.653	0.697	0.724	0.503	0.454	0.415	0.070
Ni (II)	0.428	0.618	0.428	0.342	0.258	0.365	0.030
Co (II)	0.278	0.379	0.478	0.386	0.372	0.382	0.058

Модифицирование оксидом титана приводит к увеличению сродства ионов никеля (II) и кобальта (II) к поверхности полититаносилоксана по сравнению с ионами меди, но значение сорбционной емкости уменьшается в ряду: $a_{Cu(II)} > a_{Co(II)} > a_{Ni(II)}$. Для фениламинополисилоксана низкие значения сорбционной емкости по ионам переходных металлов можно объяснить стерическими затруднениями.

В работе предпринята попытка оценить устойчивость комплексов, образующихся между ионами переходных металлов и функциональными группами полисилоксанов. По величине параметра K_L (в уравнении Ленгмюра), характеризующего энергию сорбционного процесса, можно судить об устойчивости комплексов, образующихся вследствие координационного связывания ионов металлов, имеющих вакантные орбитали, с электронодонорными атомами функциональных групп. Из полученных значений K_L следует, что для полисилоксанов I–VII устойчивость комплексов уменьшается в той же последовательности, что и сродство ионов переходных металлов к поверхности сорбентов: Cu(II) > Ni(II) > Co(II) (сорбенты I–III),

$\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} \leq \text{Co(II)}$ (сорбент **IV**), $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} \approx \text{Ni(II)}$ (сорбенты **V** и **VI**), $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ (сорбент **VII**).

В четвертой главе представлены результаты изучения кинетики сорбции ионов переходных металлов карбоксиэтилированными аминопропилполисилоксанами. Полученные интегральные кинетические зависимости (рис. 5) позволяют сделать

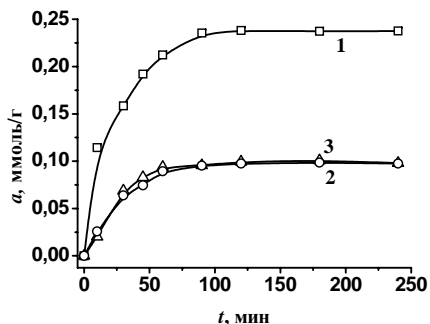


Рис. 5. Интегральные кинетические кривые сорбции переходных металлов на полисилоксане **I**. $C_{\text{Me(II)}} = 0.1$ ммоль/дм³. $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. $g = 25$ мг. $d = 0.1 \div 0.125$ мм. 1(▼) – Cu (II), pH=6.0; 2(–) – Ni (II), pH=6.5; 3(8) – Co (II), pH=6.0.

вывод о том, что на достижение равновесия в системах «сорбент (**I–VI**) – раствор соли меди (II)» требуется больше времени, чем для систем «сорбент (**I–VI**) – раствор соли никеля (II) или кобальта (II)». Так, в случае ионов меди (II) сорбция достигает максимального значения за 90–120 минут, для остальных ионов кривые выходят на насыщение в течение 60–90 минут. Для сорбента **VII** наблюдается обратная картина. Возможно, это обусловлено пористой структурой сорбента, которая формируется в ходе синтеза ионообменника и зависит как от способа получения, так и от используемых исходных веществ.

Для выявления механизма реакции взаимодействия ионов с функциональными группами полисилоксанов была предпринята попытка определения стадии, лимитирующей скорость сорбционного процесса.

Так, в процессе обмена, происходящего между зернами ионообменника и перемешиваемым раствором, можно выделить несколько разделенных во времени и пространстве последовательных стадий, основными из которых являются следующие:

I. Перемещение вытесняющего иона через пленку, окружающую зерно ионообменника, к его поверхности (пленочная или внешняя диффузия);

II. Перемещение вытесняющего иона внутри зерна к фиксированным ионам, т.е. к точке обмена (гелевая или внутренняя диффузия);

III. Ионообменный процесс (химическая реакция).

Кроме гелевой и пленочной диффузии, а также химической реакции, на скорость ионного обмена может оказывать решающее влияние и диффузия вытесняющего иона (сорбата) из объема раствора к зерну ионообменника окруженному неподвижной пленкой раствора (пленкой Нернста). Однако эффективное перемешивание позволяет сохранить постоянной концентрацию сорбирующегося растворенного вещества вблизи поверхности раздела сорбент – раствор и тем самым устранить влияние процесса диффузии из объема раствора на сорбцию.

Основным фактором, определяющим характер диффузионной кинетики для конкретной пары ионы металла – сорбент, является концентрация ионов комплексообразователей в растворе. Кинетику сорбционного процесса в данной работе изучали при концентрации иона металла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. В области низких концентраций ($C \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) скорость при сорбции ионов металлов в результате комплексообразования определяется диффузией ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы ионита [4].

Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая описывается уравнением:

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t, \quad (1)$$

где F – скорость достижения равновесия; γ – некоторая постоянная для данных условий величина; t – время.

С целью определения влияния внешней диффузии на скорость процесса сорбции, была проведена соответствующая обработка интегральных кинетических кривых. Зависимости $-\ln(1-F)=f(t)$ для полисилоксана **I** приведены на рис. 6. На начальных участках практически всех кривых наблюдается прямолинейная зависимость $-\ln(1-F)=f(t)$. Это свидетельствует о том, что сорбционный процесс на указанных полисилоксанах в данных интервалах времени идет по внешнедиффузионному механизму.

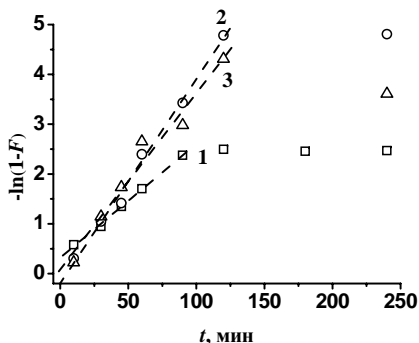


Рис. 6. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени t для сорбции ионов переходных металлов на полисилоксане **I** из растворов с исходной концентрацией 0.1 ммоль/дм³.

1(◻) – Cu (II); 2(○) – Ni (II); 3(Δ) – Co (II).

Следует отметить, что в некоторых случаях зависимости $-\ln(1-F)$ от t не выходят из начала координат и становятся прямолинейными лишь спустя некоторое время после начала эксперимента. Это возможно, если процесс идет в смешаннодиффузионном режиме, т.е. контролируется одновременно диффузией в пленке раствора и диффузией в зерне сорбента.

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $a_t - t^{1/2}$, т.к. количество сорбированных ионов при диффузионноконтролируемом процессе, как функция от времени, может быть выражена следующим образом:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

где a_t – количество сорбированного иона на единицу массы сорбента; k_d – константа скорости внутренней диффузии; t – время.

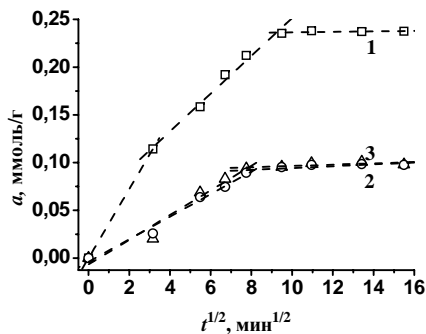


Рис. 7. Зависимость $a_t - t^{1/2}$ сорбции ионов переходных металлов на дикарбоксилированном полисилоксане I. 1(∇) – Cu (II); 2(–) – Ni (II); 3(8) – Co (II).

На основании данных, полученных при обработке интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами в координатах $a_t - t^{1/2}$, исследуемые зависимости можно разделить на две группы:

1 группа. Зависимость $a = f(t^{1/2})$ выражена кривой, которая при малых значениях t представляет собой прямую, выходящую из начала координат, а затем искривляется или выходит на насыщение. Например, кривые 2 и 3 рис. 7. Значения константы скорости гелевой

диффузии (k_d), определенные по тангенсу угла наклона этой зависимости к оси абсцисс, приведены в табл. 4.

2 группа. Указанная зависимость является мультилинейной (кривая 1 рис. 7), не выходит из начала координат и описывается уравнением:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (3)$$

где a_t – количество сорбированного иона на единицу массы сорбента; k_d – константа скорости внутренней диффузии, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1/2}$; t – время, мин; A – отрезок, отсекаемый графической зависимостью $a_t = f(t)$ на оси ординат. Первый крутой участок относится к диффузии сорбата из раствора к поверхности сорбента через пленку (внешнедиффузионная кинетика), второй участок характеризует диффузию в зерне. Это позволяет сделать вывод о том, что сорбционный процесс контролируется и внутренней, и внешней диффузией. Кинетические параметры, соответствующие внутренней диффузии, характеризует угол наклона второго участка; отрезок, отсекаемый продолжением этой прямой линии на оси ординат, пропорционален величине толщины пленки, окружающей зерно ионообменника. Константы скорости внутренней диффузии также представлены в табл. 4.

Влияние пленочной диффузии при извлечении ионов меди (II) из раствора увеличивается в ряду **III < II < V < VI < IV < I < VII**, т.к. в указанной последовательности увеличивается толщина пленки (табл. 4). Следует отметить, что величины коэффициентов A во многих случаях соизмеримы с погрешностью их определения.

Таблица 4

Константы скорости внутренней диффузии

	$a_{I'} = k_d \cdot t^{1/2} + A$					
	Медь (II)		Никель (II)		Кобальт (II)	
	k_d	A	k_d	A	k_d	A
I	$1.98 \cdot 10^{-2}$	0.0536 ± 0.0088	$1.18 \cdot 10^{-2}$	-0.0038 ± 0.0047	$1.29 \cdot 10^{-2}$	-0.0066 ± 0.0082
II	$5.09 \cdot 10^{-3}$	0.0002 ± 0.0018	$5.08 \cdot 10^{-3}$	-0.0145 ± 0.0038	$0.92 \cdot 10^{-2}$	-0.0272 ± 0.0058
III	$5.57 \cdot 10^{-3}$	-0.0034 ± 0.0033	$1.60 \cdot 10^{-3}$	0.0016 ± 0.0001	$6.09 \cdot 10^{-3}$	-0.0043 ± 0.0029
IV	$3.62 \cdot 10^{-3}$	0.0497 ± 0.0023	$3.41 \cdot 10^{-3}$	0.0005 ± 0.0014	$2.36 \cdot 10^{-3}$	-0.0007 ± 0.0013
V	$7.07 \cdot 10^{-4}$	0.0320 ± 0.0064	$9.86 \cdot 10^{-4}$	0.0063 ± 0.0006	$3.70 \cdot 10^{-3}$	-0.0104 ± 0.0001
VI	$3.65 \cdot 10^{-3}$	0.0382 ± 0.0023	$1.20 \cdot 10^{-3}$	0.0030 ± 0.0019	$2.95 \cdot 10^{-3}$	-0.0047 ± 0.0042
VII	$3.89 \cdot 10^{-4}$	0.0571 ± 0.0011	$1.14 \cdot 10^{-3}$	-0.0007 ± 0.0005	$2.74 \cdot 10^{-3}$	0.0030 ± 0.0031

Отрицательное и близкое к нулю значения A (сорбенты **II**, **III**) предполагают, что толщина пленки мала и ее влияние на процесс диффузии минимально.

При исследовании кинетики сорбции ионов никеля (**II**) и кобальта (**II**) на полисилоксанах **I**, **IV**, **VII** получены кривые, которые могут быть отнесены к 1-ой группе, т.е. внешняя диффузия не вносит вклад в общую скорость; процесс извлечения вышеуказанных металлов сорбентами **II** и **V** контролируется как пленочной, так и гелевой диффузией.

Учитывая данные, полученные при обработке кинетических зависимостей в координатах $a_t - t^{1/2}$ и $-\ln(1-F) - t$, можно сделать вывод, что, в целом, процесс идет в смешаннодиффузионном режиме, и обе стадии (и пленочная, и гелевая диффузия) в значительной степени оказывают влияние на скорость суммарного процесса.

Зависимости $a=f(t^{1/2})$ и $-\ln(1-F)=f(t)$ для полититаносилоксана отличаются от аналогичных зависимостей, полученных на других исследуемых и описанных в литературе сорбентах и не позволяют выявить вклад внешней и внутренней диффузии.

Следующим этапом обработки кинетических кривых было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. Авторы большинства работ по кинетике сорбционных процессов утверждают, что химический обмен протекает практически мгновенно и не может контролировать общую скорость сорбции. Это допущение разумно и оправданно для большинства простых хорошо исследованных систем, в которых происходит обмен одно- и двухзарядных ионов на сильнокислотных катионитах. Однако это же допущение становится спорным, если обменивающиеся ионы (противоионы) подвержены гидролизу, или даже ошибочным, если ионный обмен сопровождается ионными реакциями, такими, как нейтрализация или комплексообразование. Т.о., химическая реакция, в действительности, может протекать достаточно медленно и может оказаться стадией, определяющей скорость обмена. Для решения вопроса о ее вкладе в общую скорость процесса были использованы модели псевдо-первого, псевдо-второго порядка, модифицированного второго порядка, а также уравнение Еловича.

Графическая обработка (рис. 8) интегральных кинетических кривых в координатах $\ln(a_e - a_t) - t$ (согласно линейной форме уравнения псевдо-первого порядка) и $t/a_t - t$ (согласно линейной форме уравнения псевдо-второго порядка) показало следующее:

1. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка удовлетворительно описывает экспериментальные данные на начальных стадиях процесса сорбции и не применимо для описания сорбционного процесса во всем интервале времени, что согласуется с литературными данными [5]. Кроме того, недостатком данной модели, во-первых, является то, что количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия a_e должно быть известно заранее; во-вторых, параметр $\ln a_e$ не всегда равен отрезку, отсекаемому графиком зависимости $\ln(a_e - a_t)=f(t)$ на оси ординат.

2. Модель псевдо-второго порядка, в отличие от предыдущей модели, в большинстве случаев описывает сорбционный процесс во всем изучаемом интервале времени и нет необходимости знать заранее значения параметров, входящих в это уравнение.

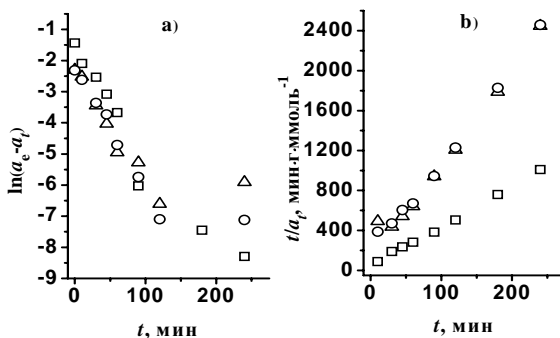


Рис. 8. Зависимости $-\ln(a_e - a_t) - t$ (a) и $t/a_t - t$ (b) для сорбции ионов переходных металлов на карбоксилированном полисилоксане I.
 ∇ – Cu (II); $—$ – Ni (II); \circ – Co (II).

С целью выбора модели, наилучшим образом описывающей экспериментальные данные, с помощью процедуры минимизации (OriginPro 7.5) были определены коэффициенты корреляции. Значения полученных коэффициентов корреляции для всех кинетических моделей близки между собой.

Итак, в результате изучения и обработки кинетических кривых сорбции ионов переходных металлов на карбоксиэтилированных полисилоксанах были выбраны оптимальные величины времени контакта раствора с сорбентом для статических экспериментов. Также установлено, что механизм процесса довольно сложен. Низкая концентрация раствора соли металла (II) ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) приводит к тому, что диффузия в пленке раствора вносит свой вклад в общую скорость процесса. Смешаннодиффузионный механизм свидетельствует о вкладе диффузии в зерне сорбента. Причиной замедленности этой стадии может быть различная доступность функциональных групп, находящихся на поверхности и в объеме сорбента. Применение уравнений химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами модифицированных полисилоксанов. Разделить вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений не представляется возможным. Вероятнее всего, наблюдается суммарный эффект действия этих двух стадий.

Пятая глава посвящена изучению селективных свойств исследуемых полисилоксанов. Для сравнения селективности исследуемых сорбентов была изучена

их сорбционная способность по отношению к раствору, содержащему одновременно ионы меди (II), никеля (II) и кобальта (II) ($C_{Cu(II)}=C_{Ni(II)}=C_{Co(II)}=0.1$ ммоль/дм³).

Из представленных в табл. 5 данных видно, что наибольшей обменной емкостью обладает карбоксизетилированный полититаносилоксан VI.

Таблица 5

Сорбция ионов Cu (II), Ni(II), Co(II) при совместном присутствии карбоксизетилированными полисилоксанами

Сорбция металлов, ммоль/г	Полисилоксан			
	I	IV	V	VI
Co(II)	0.0203	0.0150	0.0098	0.063
Ni(II)	0.0214	0.0234	0.0185	0.055
Cu(II)	0.0830	0.0699	0.0736	0.156
Σ_{Me}	0.1247	0.1083	0.1019	0.274

Следует отметить, что при контакте ионитов с растворами, содержащими эквимолярные количества нескольких металлов, все образцы проявляют значительную избирательность при извлечении ионов меди (II) (рис. 9). Это свидетельствует о том, что энергия координационной связи ионов меди (II) с ионогенными группами полисилоксанов больше, чем для ионов никеля (II) и кобальта (II). В изученных условиях ионы кобальта и никеля сорбируются примерно в одинаковой степени.

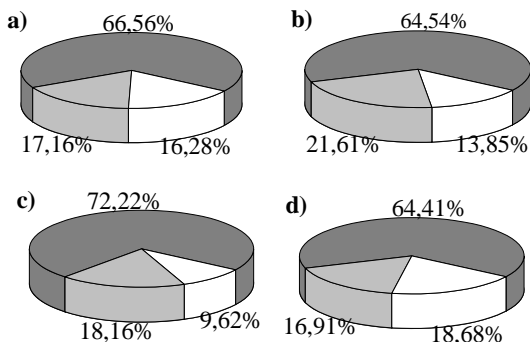


Рис. 9. Извлечение ионов Cu (I), Ni (I) Co(I) по отношению к общему количеству сорбируемых ионов
а) полисилоксан I; б) полисилоксан IV; в) полисилоксан V; д) полисилоксан VI.

Селективность извлечения меди по отношению к сумме металлов изменяется в ряду: $V > I > IV > VI$. В соответствии с изменением избирательности сорбции катионы можно расположить в следующей последовательности: $Co(II) \sim Ni(II) < Cu(II)$, соответствующей ряду Ирвинга – Вильямса для О, N – лигандов.

Для количественной характеристики способности карбоксиэтилированных полисилоксанов к разделению катионов определены их коэффициенты селективности K_{M_1/M_2} (табл. 6).

Таблица 6

**Значения коэффициентов селективности
карбоксиэтилированных полисилоксанов**

сорбент	pH	Коэффициент селективности		
		$K_{Cu/Ni}$	$K_{Cu/Co}$	$K_{Ni/Co}$
I	6.0*	7.51	7.42	0.99
	5.0	10.85	4.92	0.45
IV	7.0*	4.01	6.80	1.70
	6.0	5.89	6.38	1.08
V	7.0*	10.70	5.86	0.55
	6.5	44.15	4.15	0.09
VI	7.0*	5.27	4.40	0.84
	6.5	4.00	3.62	0.91

* – Оптимальное значение pH сорбции ионов меди (II)

В соответствии с изменением коэффициентов селективности для полисилоксанов **I**, **IV** и **VI** катионы можно расположить в следующий ряд – Co(II)~Ni(II)<Cu(II), соответствующий ряду Ирвинга – Вильямса для O, N – лигандов, для полисилоксана **V** – Ni(II)<Co(II)<Cu(II). Составленные ряды дают возможность проследить за тем, как изменяется сродство сорбентов к отдельным катионам. Итак, при совместном присутствии ионов переходных металлов в растворе исследуемые полисилоксаны обладают наибольшим сродством к ионам меди (II). Однако селективность сорбентов к ионам меди (II) в присутствии ионов никеля (II) и кобальта (II) меньше по сравнению с мономерными аналогами – N-замещенными аминопропионовыми кислотами, используемыми в качестве селективных реагентов для спектрофотометрического определения меди (II) в продуктах металлургического производства без отделения сопутствующих компонентов в водных растворах [6, 7].

Эффективность разделения ионов меди (II) и никеля (II) при использовании полисилоксана **V** в конкретных условиях, указанных в табл. 6, выше, чем для других полисилоксанов. Разделение ионов меди (II) и кобальта (II) происходит эффективнее на полисилоксане **I** при значении pH 6.0.

Селективность сорбционного процесса с участием карбоксиэтилированных полисилоксанов можно изменить, регулируя значение pH. Например, селективность полисилоксанов по отношению к ионам меди (II) в присутствии ионов никеля (II) увеличивается при повышении кислотности (табл. 6). Эффективность разделения ионов меди (II) и кобальта (II) на сорбентах **I**, **IV–VI** снижается при увеличении значения pH.

Зависимости сорбционной способности полисилоксанов от pH при одновременном присутствии в растворе ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) позволяют выбрать значение кислотности для избирательного извлечения меди (II) в присутствии других ионов кремнийорганическими сорбентами, модифицированными оксидами алюминия (сорбент IV) и циркония (сорбент V), которое составляет 6.0 для обоих сорбентов. Хелатный сорбент VI может быть использован для группового извлечения ионов переходных металлов при pH 7.0–7.5.

Совокупность приведенных в настоящей работе данных свидетельствует о том, что введение в сорбенты групп β-аланина приводит к созданию материалов с высокой избирательностью сорбции ионов меди (II).

ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически исследована сорбция меди (II), никеля (II) и кобальта (II) сорбентами на основе соединений кремния, модифицированных оксидами алюминия, циркония или титана, с функциональными группами N-замещенных β-аминопропионовых кислот в зависимости от природы раствора, кислотности, концентрации иона комплексобразователя, времени контакта фаз.
2. Проанализировано влияние состояния ионов металлов в аммиачно-ацетатных буферных растворах на их извлечение карбоксиэтилированными полисилоксанами. С ростом мольной доли аммиачных комплексов ионов меди (II), никеля (II) или кобальта (II) в растворе наблюдается увеличение степени извлечения ионов переходных металлов исследуемыми полисилоксанами.
3. Впервые получены изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) на карбоксиэтилированных полисилоксанах. Поверхность сорбентов является химически неоднородной, т.е. имеются сорбционные группы различной химической природы, отличающиеся по химической активности. Сорбционный процесс взаимодействия ионов переходных металлов с функциональными группами полисилоксанов протекает по механизму Ленгмюра, т.е. на поверхности образуется мономолекулярный слой. Карбоксиэтилированные полисилоксаны, за исключением полиалюмосилоксана, проявляют большее сродство к ионам меди (II), дикарбоксиэтилированный полиалюмосилоксан – к ионам никеля (II) и кобальта (II). Ряды сродства ионов переходных металлов к поверхности карбоксиэтилированных полисилоксанов выглядят следующим образом: $\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ (полисилоксан), $\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} \leq \text{Co(II)}$ (полиалюмосилоксан), $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} \approx \text{Ni(II)}$ (полицирконосилоксан и полтитаносилоксан), $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ (фениламинополисилоксан).
4. На основании изучения кинетики процесса сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтиламинопропилполисилоксанами установлено, что лимитирующей стадией является как внешняя, так и внутренняя диффузия. Кроме того, определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия

взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами модифицированных полисилоксанов.

5. Карбоксиэтилированные аминопропилполисилоксаны при контакте с растворами, содержащими эквимольные количества нескольких металлов, проявляют значительную избирательность при извлечении ионов меди (II), т.е. энергия координационной связи ионов меди (II) с ионогенными группами полисилоксанов больше, чем для ионов никеля (II) и кобальта (II). В соответствии с изменением избирательности сорбции катионы можно расположить в следующий ряд: $\text{Co}^{2+} \sim \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, соответствующий ряду Ирвинга – Вильямса для O, N – лигандов.

Цитируемая литература:

1. Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова О.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А. Новые гибридные хелатные сорбенты с привитыми β -аминопропионатными группами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, титана или циркония. //Изв. АН. Сер. Химическая. 2005. № 8. С. 1783–1788.
2. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Багрецова М.А., Скорик Ю.Г. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов. //Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391–398.
3. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии. //Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. Т. 33. № 6. С. 570–574.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
5. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. //Separation Purification Methods. 2000. V. 29. N 2. P. 198–232.
6. Скорик Ю.А., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди (II). Синтез и кристаллическая структура $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Adp=анилин-N,N-ди-3-пропионат). //Журн. неорг. химии. 2003. Т. 48. № 2. С. 250–256.
7. Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства. //Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 3. С. 271–277.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в:

1. Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Баранова Н.В., Лакиза Н.В., Еремин Д.В., Багрецова М.А. Новые сорбенты для извлечения меди из природных и сточных

- вод. //Материалы VI Всероссийской конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». Екатеринбург, 2004. С.275–276.
2. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. Сорбционные свойства кремнезёмов, модифицированных иминопиперидиновыми группами. //Тезисы докладов Всероссийской конференции «Аналитика России». Москва, 2004. С. 60–61.
 3. Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Скорик Ю.А., Лакиза Н.В. Синтез и сорбционные свойства новых хелатообразующих сорбентов с неорганической основой и функциональными группами β -аланина. //Тезисы докладов VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск, 2004. Т. 1. С. 31.
 4. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А., Ятлук Ю.Г. Сорбционно-фотометрическое определение меди (II) с использованием модифицированного силикагеля. //Материалы и тезисы докладов III региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии». Пермь, 2004. С. 57–61.
 5. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К. Сорбция ионов переходных металлов на кремнезёме с иммобилизованными группами фенилиминопиперидиновой кислоты. //Материалы международной и научной конференции «Молодёжь и химия». Красноярск, 2004. С. 145–147.
 6. Неудачина Л.К., Баранова Н.В., Лакиза Н.В. Использование потенциометрического метода анализа для изучения физико-химических характеристик хелатных и гибридных сорбентов. //Тезисы докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Электроаналитика–2005». Екатеринбург, 2005. С. 109.
 7. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. Сорбция ионов переходных металлов на поверхности модифицированных кремнезёмов. //Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». Тюмень, 2005. С. 226–228.
 8. Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Лакиза Н.В. Сорбция ионов переходных металлов на модифицированных кремнезёмах. //Материалы II Международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 2005. С. 234–236.
 9. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. Твердофазная экстракция переходных металлов на модифицированном кремнезёме. //Каталог докладов III Международной конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж, 2005. С. 304.
 10. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Скорик Ю.А., Багрецова М.А. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов. //Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 391–398.
 11. Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г. Равновесие сорбции ионов переходных металлов на гибридных хелатных сорбентах на основе смешанных оксидов

- кремния, алюминия и циркония. //Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 64–70.
12. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К. Влияние комплексообразования с компонентами буферного раствора на сорбцию меди полисилоксанами. //Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Красноярск, 2006. С. 54–55.
 13. Neudachina L.K., Lakiza N.V., Yatluk Yu.G., Vshivkov A.A. Synthesis and analytical usage of hybrid sorbents on basis N-substituted-3-aminopropionic acids. //Book of abstracts of International Congress on Analytical Sciences ICAS–2006. Moscow, Russia, 2006. V. 2. P. 661–662.
 14. Неудачина Л.К., Баранова Н.В., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А. Использование хелатных органических и гибридных органо-неорганических сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот при анализе объектов окружающей среды. //Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика–2006». Самара, 2006. С. 222.
 15. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана. //Тезисы докладов международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии». Екатеринбург, 2006. С. 9.
 16. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Засухин А.С. Изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтилированным полисилоксаном. //Тезисы докладов международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии». Екатеринбург, 2006. С. 10.
 17. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6, Ч. 2. С. 1001–1005.
 18. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Засухин А.С. Изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) карбоксиэтилированным полтитаносилоксаном. //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып 6, Ч. 3. С. 1207–1212.

Подписано в печать . Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано: 620219, г. Екатеринбург,
ул. Малышева, 47.
Копировальный салон «АСМ–электроника»